

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 9/28, H01M 2/16, B01D 71/26	A1	(11) 国際公開番号 WO00/20492 (43) 国際公開日 2000年4月13日(13.04.00)		
<table border="0"><tr><td data-bbox="99 394 803 1115">(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05344 (22) 国際出願日 1999年9月29日(29.09.99) (30) 優先権データ 特願平10/294639 1998年10月1日(01.10.98) 特願平10/294640 1998年10月1日(01.10.98) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東燃化学株式会社 (TONEN CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8410 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 船岡英彦(FUNAOKA, Hidehiko)[JP/JP] 〒235-0022 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-1502-232 Kanagawa, (JP) 滝田耕太郎(TAKITA, Kotaro)[JP/JP] 〒235-0021 神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24 Kanagawa, (JP) 開米教充(KAIMAI, Norimitsu)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-222 Kanagawa, (JP)</td><td data-bbox="803 394 1521 1115">小林茂明(KOBAYASHI, Shigeaki)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342 Kanagawa, (JP) 河野公一(KONO, Koichi)[JP/JP] 〒351-0025 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 河備健二(KAWABI, Kenji) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05344 (22) 国際出願日 1999年9月29日(29.09.99) (30) 優先権データ 特願平10/294639 1998年10月1日(01.10.98) 特願平10/294640 1998年10月1日(01.10.98) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東燃化学株式会社 (TONEN CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8410 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 船岡英彦(FUNAOKA, Hidehiko)[JP/JP] 〒235-0022 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-1502-232 Kanagawa, (JP) 滝田耕太郎(TAKITA, Kotaro)[JP/JP] 〒235-0021 神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24 Kanagawa, (JP) 開米教充(KAIMAI, Norimitsu)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-222 Kanagawa, (JP)	小林茂明(KOBAYASHI, Shigeaki)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342 Kanagawa, (JP) 河野公一(KONO, Koichi)[JP/JP] 〒351-0025 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 河備健二(KAWABI, Kenji) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05344 (22) 国際出願日 1999年9月29日(29.09.99) (30) 優先権データ 特願平10/294639 1998年10月1日(01.10.98) 特願平10/294640 1998年10月1日(01.10.98) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東燃化学株式会社 (TONEN CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8410 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 船岡英彦(FUNAOKA, Hidehiko)[JP/JP] 〒235-0022 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-1502-232 Kanagawa, (JP) 滝田耕太郎(TAKITA, Kotaro)[JP/JP] 〒235-0021 神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24 Kanagawa, (JP) 開米教充(KAIMAI, Norimitsu)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-222 Kanagawa, (JP)	小林茂明(KOBAYASHI, Shigeaki)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342 Kanagawa, (JP) 河野公一(KONO, Koichi)[JP/JP] 〒351-0025 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 河備健二(KAWABI, Kenji) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書			
<p>(54) Title: MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A microporous polyolefin film in which linkages are constituted of fine fibrils comprising either a polyolefin (A) having a weight-average molecular weight of 5×10^5 or higher or a polyolefin composition (B) containing the polyolefin (A), characterized in that the film has an average pore diameter of 0.05 to 5 μm and the content therein of polyolefin crystal lamellae having an angle θ with the film plane of 80 to 100° is 40 % or higher in each of a machine-direction section and an axis-direction section perpendicular to the machine direction; and a process for producing the microporous polyolefin film, characterized by extruding a solution comprising 10 to 50 wt.% ingredient (A) or (B) and 50 to 90 wt.% solvent to obtain a gel-state extrudate, thermally fixing the shape of the extrudate in a specific temperature range optionally after the extrudate is stretched, and then removing the solvent.</p> <div data-bbox="682 1596 1088 1785"></div>				

重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は (A) を含有するポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径 $0.05 \sim 5 \mu$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度 θ が $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ軸方向の断面において 40% 以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜を提供する。また、(A) 又は (B) $10 \sim 50$ 重量%と溶媒 $50 \sim 90$ 重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸し若しくは延伸せずに、特定の温度範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	セリテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LA	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	タリクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

技術分野

本発明は、高分子量ポリオレフィンからなる微多孔膜に関し、特に透過性が高い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。

背景技術

ポリオレフィン微多孔膜は、有機溶媒に不溶であり、かつ電解質や電極活物質に対して安定であるため、電池のセパレーター、特にリチウムイオン１次・２次電池のセパレーター、電気自動車等の大型電池用セパレーターコンデンサーのセパレーター、各種の分離膜、水処理膜、限外濾過膜、精密濾過膜、逆浸透濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料またははその基材として広く用いられている。

従来から、ポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンに有機媒体及び微粉末シリカ等の無機粉体を混合し熔融成形後、有機媒体及び無機粉体を抽出して微多孔膜を得る方法は知られているが、無機物の抽出する工程が必要であり、得られた膜の透過性は無機粉体の粒径によるところが大きく、その制御は難しかった。

また、超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭６０－２４２０３５号公報、特開昭６１－１９５１３２号公報、特開昭６１－１９５１３３号公報、特開昭６３－３９６０２号公報、特開昭６３－２７３６５１号公報、特開平３－６４３３４、特開平３－１０５８５１号公報等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル

状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜を製造する方法が記載されているが、これらの技術によるポリオレフィン微多孔膜は、孔径分布が狭くかつ孔径が小さいことが特徴で、電池用セパレーター等に用いられている。

最近のリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度の機能が要求され、その需要がますます高まり、シャットダウン機能を有するポリオレフィン微多孔膜がそのセパレーターとして多用されているが、低温での高出力が要求されるような特殊な電池用途によっては、孔径が小さいポリオレフィン微多孔膜は電池内部抵抗を大きくさせる等の問題があり、安全性を併せ持ち、かつイオン透過性が高いポリオレフィン微多孔膜の開発が望まれていた。

本発明の目的は、透過性が高い、新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、超高分子量ポリオレフィンまたはそれを含有するポリオレフィン組成物を用い、その溶媒との特定濃度の溶液を押出して得たゲル状成形物を、特定の温度範囲で生じる収縮を膜面の少なくとも一方向で防止するような応力下で熱処理した後、溶媒を除去すると孔径の大孔径化とポリオレフィンのラメラ結晶が微多孔膜と平行をなす面に対して垂直に配列する特定の配向をした、その配向により高い透過性を有し、かつ熱収縮率が低い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜が得られることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接

続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度 θ が、 $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ幅方向の断面において40%以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜である。さらに、本発明は、重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン(A)又は当該ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物(B)10~50重量%と、溶媒50~90重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸若しくは延伸せずに、前記ポリオレフィン(A)又はポリオレフィン組成物(B)の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン(A)又はポリオレフィン組成物(B)の融点+30℃以下の範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去してなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法である。

なお、結晶分散温度とは、ASTM D4065に基づき、動的粘弾性の温度特性測定により求められた温度をいい、融点は、JIS K7211により、DSCを用いて測定した場合のピーク温度をいう(以下同じ。)

図面の簡単な説明

第1図は、本発明のポリオレフィン微多孔膜の組織を透過型電子顕微鏡(9万倍)によって観察した概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明を以下に詳細に説明する。

1. ポリオレフィン

本発明のポリオレフィン微多孔膜で用いるポリオレフィン(A)の重量平均分子量は、

5×10^5 以上であり、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である。ポリオレフィン(A)の重量平均分子量が 5×10^5 未満では、膜強度の低下がおこるので好ましくない。

また、ポリオレフィン組成物(B)を用いる場合は、重量平均分子量 5×10^5 以上、好ましくは重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィン、より好ましくは重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有するポリオレフィン組成物である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。超高分子量以外のポリオレフィン成分は、重量平均分子量 1×10^5 未満のものであるが、重量平均分子量が 1×10^5 以上のポリオレフィンが好ましい。重量平均分子量が 1×10^5 未満のポリオレフィンを用いると、破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。

重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィン(B-1)と重量平均分子量 5×10^5 未満のポリオレフィン(B-2)の混合物を用いる場合は、(B-2)/(B-1)の重量比が0.2~20、好ましくは0.5~10であるポリオレフィン組成物が好ましく用いられる。ポリオレフィン組成物中の(B-2)/(B-1)の重量比が0.2未満では、得られるゲル状シートの厚み方向の収縮が起きやすく透過性が低下し、また溶液粘度が高くなり成形加工性が低下する。また、(B-2)/(B-1)の重量比が20を超えると低分子量成分が多くなり、ゲル構造が緻密化し、得られる微多孔膜の透過性が低下する。

このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、

ポリエチレン及びこれらの組成物等が好ましい。

なお、上記ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は300以下が好ましく、特に5～50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。ポリオレフィン組成物を用いる場合は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができ、このポリオレフィン組成物は、上記分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

また、本発明で用いるポリオレフィンには、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用いた場合に低温でのシャットダウン機能を付与できるポリマーを配合することができる。シャットダウン機能を付与できるポリマーとしては、低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。

本発明において使用され得る低密度ポリエチレンとしては、高圧法による分岐状ポリエチレン（LDPE）及び低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン（LLDPE）である。LDPEの場合、その密度は、通常 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、またそのメルトインデックス（MI、 190°C 、 2.16 kg 荷重）は、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ であり、好ましくは、 $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。LLDPEの場合、その密度は、通常 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、またそのメルトインデックス（MI、 190°C 、 2.16 kg 荷重）は、 $0.1 \sim 25 \text{ g/10分}$ であり、好ましく

は、 $0.5 \sim 10 \text{ g}/10 \text{ 分}$ である。低密度ポリエチレンの配合割合は、重量平均分子量が 7×10^5 以上超高分子量ポリエチレンが $7 \sim 69$ 重量%であり、高密度ポリエチレンが $98 \sim 1$ 重量%であり、低密度ポリエチレンが $1 \sim 30$ 重量%であるのが好ましい。

本発明において使用され得る低分子量ポリエチレンとしては、分子量が $1000 \sim 4000$ 、融点が $80 \sim 130^\circ\text{C}$ のエチレン低重合体であり、密度が $0.92 \sim 0.97 \text{ g}/\text{cm}^3$ のポリエチレンワックスが好ましい。低分子量ポリエチレンは、ポリオレフィン(A)又はポリオレフィン組成物(B)の 1 重量%以上、好ましくは $10 \sim 70$ 重量%配合することができる。

また、本発明において使用され得る低温でのシャットダウン機能を付与できる直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体としては、メタロセン触媒のようなシングルサイト触媒を用いて重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体例えば、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等を挙げることができる。該エチレン- α -オレフィン共重合体の融点(DSCピーク温度)は、 $95 \sim 125^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ である。 95°C 未満では高温条件での電池特性を著しく悪化させてしまい、 125°C を超えると好ましい温度でシャットダウン機能を発揮しなくなるため、好ましくない。該エチレン- α -オレフィン共重合体の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n (Q値)は、 $1.5 \sim 3.0$ 、好ましくは $1.5 \sim 2.5$ であることが望ましい。このエチレン- α -オレフィン共重合体をポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物に加えることにより、ポリエチレン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を付与される。さらに、シャットダウン時の膜抵抗の温度依存性が飛躍的に改善される、さらにシャットダウン温

度を自由にコントロールできる。エチレン- α -オレフィン共重合体の量は、ポリエチレン又はポリエチレン組成物に対して2~80重量%、好ましくは5~50重量%である。2重量%未満では低温かつ急速なシャットダウン効果が得られず、80重量%を超えると得られたポリエチレン微多孔膜の強度が著しく損なわれる。

さらに、本発明で用いるポリオレフィンとしてポリエチレンを用いる場合には、電解液の保持性の向上を目的として微多孔膜の表面に微視的凹凸が生じさせるためにポリプロピレンを配合することができる。ポリプロピレンとしては、重量平均分子量が 1.0×10^4 以上、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ のホモポリプロピレン、エチレン含有量が1.0重量%以下のエチレンプロピレンランダムコポリマー、エチレンプロピレンブロックコポリマー等を用いることができる。重量平均分子量が 1.0×10^4 未満では、得られるポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になり、エチレン含有量が1.0重量%を超えるとポリオレフィンの結晶性が低くなり、ポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になる。

ポリプロピレンの量は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の5~30重量%、好ましくは、5~25重量%である。5重量%未満では、均一に多数分散した凹凸を形成できず、電解液保持性向上の効果はみられない。また、30重量%を超えるとポリオレフィン微多孔膜の強度が著しく低下し、さらに多くなるとシート成形時にポリエチレンとポリプロピレンが相分離してしまい、成形が困難になる。

なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

2. ポリオレフィン微多孔膜

本発明のポリオレフィン微多孔膜の組織（透過型電子顕微鏡によって観察）は、図1に概略的に示す（機械方向断面図、倍率は9万倍）様に、微多孔膜を形成するポリオレフィンが均一にフィブリル化した結晶ラメラ3からなっている。このラメラ結晶3は、機械方向の断面において、膜表面1にほぼ垂直指向している。機械方向に垂直かつ幅方向の断面においても同様に結晶ラメラは、膜表面にほぼ垂直指向している。また、結晶ラメラ3と膜表面1がなす角度である θ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合は、40%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

結晶ラメラが機械方向の断面及びこれに垂直かつ幅方向の断面について、ともに垂直に指向していないと、異方性により、縦裂けの原因となる。

θ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合が、40%未満では、結晶ラメラが膜面にほぼ垂直指向していないため、気体や液体の媒体の透過抵抗を増加させることになり、問題である。

このような構造を有する本発明のポリオレフィン微多孔膜は、平均孔径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の貫通孔を有し、微多孔膜全体の空孔率が40~90%、好ましくは50~80%であり、微多孔膜の透過度が $10 \sim 500 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ 、好ましくは $50 \sim 250 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ である。

また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、X線解析における広角X線回折の回折面における回転軸に対する強度から求められる結晶b軸の配向関数の比 $r(\text{TD})$ 、 $r(\text{MD})$ 及びb軸の配向関数が次式（1）、（2）及び（3）を満足する微多孔膜であるのが好ましい。

$$100 \geq r(\text{TD}) \geq 1.3 \quad (1)$$

$$100 \geq r(\text{MD}) \geq 3.5 \quad (2)$$

$$1.0 > \cos^2 \text{ND}(b) \geq 0.45 \quad (3)$$

(ただし、 $r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$ であり、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$ であり、 $\cos^2 ND(b)$ は極点試料測定結果の(020)面の厚み方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 TD(b)$ は極点試料測定結果の(020)面の機械方向に垂直方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 MD(b)$ は極点試料測定結果の(020)面の機械方向のb軸の配向関数である。)

(ただし、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$ であり、 $\cos^2 ND(b)$ は極点試料測定結果の(020)面の厚み方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 MD(b)$ は極点試料測定結果の(020)面の機械方向のb軸の配向関数である。また、 $r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$ であり、 $\cos^2 TD(b)$ は極点試料測定結果の(020)面の機械方向に垂直方向のb軸の配向関数である。)

$r(TD)$ 、 $r(MD)$ が100を超えると、指向性が高すぎて裂けやすくなり、 $r(TD)$ が1.3未満、 $r(MD)$ が3.5未満では、膜面に対する結晶の指向性が不十分であり好ましくない。また、 $\cos^2 ND(b)$ が0.45未満では、配向が十分でないので好ましくない。

$r(MD)$ 、 $r(TD)$ が100を超えると、微多孔膜が裂けやすくなり、 $r(MD)$ が3.5未満、 $r(TD)$ が1.3未満では、膜面に対する結晶の指向性が不十分であり好ましくない。また、 $\cos^2 ND(b)$ が0.45未満では、配向が十分でないので好ましくない。

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記の物性を有しているため、透過性が高く、かつ薄膜化が可能であるので、高透過性で、熱収縮率が低い微多孔膜であり、電池用セパレータ、液体フィルター等として好適に用いることができる。

3. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明の微多孔膜の製造方法は、上述のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。またこの溶媒の粘度としては、25℃における粘度が30～500 cSt、特に50～200 cStであるのが好ましい。25℃における粘度が30 cSt未満では、不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方500 cStを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。

加熱溶解は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には140～250℃の範囲である。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を供給し、溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+30～100℃が好ましい。なお、融点については後述する。例えば、ポリエチレンの場合は160～230℃、特に170～200℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190～270℃、特に190～250℃であるのが好ましい。次に、この溶融状態のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が10～50重量%、好ましくは10～30重量%であり、溶媒が9

0～50重量%、好ましくは90～70重量%である。ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が10重量%未満では（溶媒が90重量%を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が50重量%を超えると（溶媒が50重量%未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、空孔率が低下し、大孔径を有する微多孔膜が得られず、また成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイ等から最終製品の膜厚が5～250 μm になるように押し出して成形する。

ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常0.1～5 mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱する。この際押し出し速度は、通常20～30 cm/分ないし15 m/分である。

ダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物に形成される。冷却は、ダイを冷却するか、ゲル状シートを冷却する方法による。冷却は少なくとも50℃/分の速度で90℃以下まで、好ましくは80～30℃まで行う。ゲル状シートの冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができるが、冷却ロールを用いる方法が好ましい。

冷却速度が遅いと、得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、ゲル構造が独立泡に近くなり、さらに結晶化度も上昇するため

溶媒が除去されにくくなる。

冷却ロールの温度は、30℃～ポリオレフィン結晶化温度、特に40～90℃にするのが好ましい。冷却ロール温度が高すぎると、ゲル状シートは徐冷されてゲル構造を形成するポリオレフィンのラメラ構造を構成する壁が厚くなり、微多孔は独立泡になり易いため、脱溶媒性が低下し透過性が低下する。冷却ロール温度が低すぎると、ゲル状シートは急冷されてゲル構造が緻密になり過ぎるため、孔径が小さくなり、透過性が低下する。引き取り速度は、1～20 m/分、特に3～10 m/分が好ましい。引き取り速度が速過ぎるとシートがネックインを起こし、延伸されやすいため、遅い方が好ましい。

次にこのゲル状成形物を、必要に応じて、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延若しくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は、一軸延伸でも二軸延伸でもよい。また、二軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

延伸温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度以上結晶融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度～結晶融点である。例えば、超高分子量ポリエチレンを含有するポリエチレン組成物の場合は90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。ポリエチレン組成物の場合は90～140℃で、より好ましくは、90～125℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、延伸倍率の制御ができない。

延伸倍率は、特に制約はないが、面倍率で2～400倍が好ましく、より好ましくは15～400倍である。

次いで、延伸し若しくは延伸せずに得られたゲル状成形物を、比較的高温で、生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で熱固定を行う。高温で熱固定することにより、理由は明確ではないが、孔径の大孔径化と結晶ラメラが微多孔膜と平行をなす面に対して垂直に配列するようになる。

熱固定温度は、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の融点+30℃以下の範囲にセットする。例えば、超高分子量ポリエチレン含有ポリエチレン組成物の場合は、100～140℃が好ましく、より好ましくは110～130℃である。結晶分散温度未満であると、結晶ラメラの再配列が十分でないため、熱固定の効果がほとんどなく、融点+30℃を超えると、微多孔膜の強度が極端に低下したり、微多孔膜の溶解が起こるため微多孔膜の形状保持が困難となる。

熱固定の時間は、特に制限がないが、0.1秒以上100時間以下であることが好ましい。0.1秒未満では、熱固定の効果がほとんどなく、ポリオレフィンのラメラが膜平面に対して垂直にほとんど指向せず、透気度もあまり向上しない。100時間を超えると生産性が低下するだけでなく、樹脂の劣化も激しくなるので好ましくない。

さらに、熱固定された成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

上述のような洗浄は、成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗

浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。

以上のような方法で、上記の物性を有する高透過性のポリオレフィン微多孔膜を製造することができるが、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。

実施例および比較例

以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 重量平均分子量及び分子量分布：ウオーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒にo-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0ml/分にてゲルパーミッションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

(2) 膜厚：触針式膜厚計ミットヨライトマチックを使用して測定した。

(3) 透気度：JIS P8117に準拠して測定した

(4) 空孔率：重量法により測定。

(5) 引張強度：幅10mmの短冊乗試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した。

(6) 平均孔径：コールターポロメーター（コールター社製）により測定した

(7) ラメラの垂直指向率：微多孔膜の機械方向とこれに垂直かつ幅方向の断面について観察した9万倍の透過型電子顕微鏡（TEM）写真からラメラを100個選び出し、

膜面軸に対する角度を θ とし、これが 80° 以上 100° 以下であるラメラの割合を算出した。

(8) X線解析：サンプルをMD、TDが特定できるように、 $40\phi\text{mm}$ で切り出しをそろえて15枚重ねる。マックサイエンス社製MPF18を用い、出力45KV、250mAで極点試料測定を行った。

(9) 熱収縮率： 105°C 雰囲気下で、8時間暴露して測定した。

実施例1

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 30重量%と重量平均分子量が 6.8×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 70重量%からなり、 $M_w/M_n = 16.8$ のポリエチレン組成物に酸化防止剤をポリエチレン組成物 (融点 135°C 、結晶分散温度 90°C) 100重量部当たり0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機 ($58\text{mm}\phi$ 、 $L/D = 42$ 、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、 200°C 、 200rpm で溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が $25\mu\text{m}$ になるように押し出し、 50°C に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 115°C で 5×5 倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに 122°C で、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表1に示す。

実施例 2

実施例 1 において、熱固定を 130℃、5 分間に変更する以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、熱固定を行わない以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。

比較例 2

市販のヘキスト社製ポリエチレン微多孔膜の物性を表 1 に示す。

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
膜成形条件					
延伸	倍率	5x5	5x5	5x5	ハキスト製品
	温度 (°C)	115	115	115	
熱固定	温度 (°C)	122	130	—	—
	時間 (秒)	10	300	—	—
微多孔膜の物性					
膜厚 (μm)		25	25	25	25
透過度 (sec/100cc)		165	84	550	550
空孔率 (%)		50	58	40	40
引張強度 (kgf/cm ²):TD		800	780	805	460
平均孔径 (μm)		0.38	0.60	0.03	0.08
ラメラの垂直指向率 (%)					
MD 方向断面		92	95	38	90
MD に対し垂直かつ幅方向断面		90	92	32	0
X線解析					
a		0.53	0.58	0.40	0.50
r (TD)		1.54	1.78	0.85	1.25
r (MD)		4.2	5.1	3.0	1.25
熱収縮率 (%) MD/TD		6.6/5.0	5.0/3.5	10.2/7.1	9.8/1.0

$$a = \cos^2 ND (b)$$

$$r (TD) = \cos^2 ND (b) / \cos^2 TD (b)$$

$$r (MD) = \cos^2 ND (b) / \cos^2 MD (b)$$

実施例 3

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 66.7重量%及びメルトインデックスが2.0 (190°C、2.16 kg) の低密度ポリエチレン 13.3重量%からなるポリエチレン組成物 (融点135°C、結晶分散温度90°C) に酸化防止剤をポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物15重量部を二軸押出機 (58 mmφ、L/D=42、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン85重量部を供給し、200°C、200 rpmで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が25 μmになるように押し出し、50°Cに温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ25 μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

実施例 4

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が 3.3×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 80重量%のポリエチレン組成物100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリエチレン組成物 (融点135°C、結晶分散温度90°C) を得た。このポリエチレン組成物30重量部とポリエチレンワックス (三井ハイワックス-100P; 融点115°C、分子量

1000 ; 三井化学製) 5重量部を二軸押出機(58mmφ、L/D=42、強混練タイプ)に投入した。また、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、190°C、200rpmで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が25μmになるように押し出し、50°Cに温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ25μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

実施例5

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%、 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)60重量%及び重量平均分子量が 5.1×10^5 のポリプロピレンが20重量%からなるポリオレフィン組成物(融点165°C、結晶分散温度90°C)100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリオレフィン組成物を得た。このポリオレフィン組成物30重量部を二軸押出機(58mmφ、L/D=42、強混練タイプ)に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200rpmで溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190°Cで押し出し、冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5に同時2軸延伸を行い、延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポ

リエチレン膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

実施例6

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 17.6重量%と 3.3×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 70.8重量%とシングルサイト触媒を用いて製造したエチレン- α -オレフィン共重合体 (密度0.915、融点108°Cのエチレン-オクテン-1共重合体、アフィニティFM1570、ザ・ダウケミカル社製) 11.6重量%のポリエチレン組成物100重量部 (融点135°C、結晶分散温度90°C) に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機 (58mm ϕ 、L/D=42、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200rpmで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190°Cで押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5に同時2軸延伸を行い、延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行いポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

実施例7

実施例1において、延伸温度を118°C、熱固定の条件を130°C、30分にする以

外は、実施例3と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

実施例8

実施例1において、熱固定温度を115℃にする以外は、実施例3と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

比較例3

実施例4において、熱固定を70℃、10秒間にする以外は、実施例3と同様の方法で、ポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第2表に示す。この場合は、熱固定温度が超高分子量ポリエチレン含有組成物の結晶分散温度(90℃)よりも低いので、ラメラの垂直指向率が低くなり、透過性も改善されない。結果を表2に示す。

表 2

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3
ポリレフィン樹脂組成	(B)	(C)	(D)	(E)	(A)	(A)	(A)
膜成形条件							
延伸	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
温度 (°C)	115	115	115	115	118	115	115
熱固定 温度 (°C)	122	122	122	122	130	115	70
時間 (秒)	10	10	10	10	1800	10	10
微多孔膜の物性							
膜厚 (μm)	25	25	26.9	25	25	25	25
透気度 (sec/100cc)	287	323	188	352	115	330	550
空孔率 (%)	53	48	47	42	68	43	40
引張破断強度 (kgf/cm ²)	810	800	810	830	780	800	805
平均孔径 (μm)	0.31	0.18	0.30	0.12	0.40	0.06	0.03
ラメラの垂直指向率 (%)							
機械方向	91	89	92	89	93	61	38
機械方向に垂直かつ輻方向	89	89	95	82	98	57	30
X線解析							
a	0.49	0.48	0.53	0.48	0.55	0.45	0.40
r (MD)	4.1	3.8	4.2	3.9	5.2	3.5	3.0
r (TD)	1.54	1.48	1.58	1.50	1.78	1.43	0.85

樹脂組成 ; (A) : 2.5×10⁶UHMWPE(30wt%)/6.8×10⁵HDPE(70wt%)(B) : 2.0×10⁶UHMWPE(20wt%)/3.9×10⁵HDPE(66.7wt%)/LDPE(13.3wt%)(C) : 2.0×10⁶UHMWPE(19wt%)/3.3×10⁵HDPE(76wt%)/PEワックス(5wt%)(D) : 2.0×10⁶UHMWPE(20wt%)/3.3×10⁵HDPE(60wt%)/PP(20wt%)(E) : 2.0×10⁶UHMWPE(17.6wt%)/3.3×10⁵HDPE(70.8wt%)/エチレン-1オクテン-1共重合体(11.6wt%)X線解析 ; a=cos²ND(b)、r(MD)=cos²ND(b)、r(TD)=cos²ND(b)/cos²TD(b)

産業上の利用可能性

以上詳述したように本発明のポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量ポリオレフィンからなる微細フィブリルで接続された膜であり、フィブリル間に微多孔が存在し、かつフィブリルを構成する結晶ラメラが膜面に対して垂直方向に指向して並んでいる構造を有しているため、孔径が大きく、高透過性で、熱収縮率が低い微多孔膜であり、電池用セパレータ、液体フィルター等として好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度 θ が、 $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が、機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ幅方向の断面において 40% 以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。
2. ポリオレフィン (A) が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン微多孔膜。
3. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ である超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量 1×10^5 以上 1×10^6 未満のポリオレフィンとの組成物からなることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン微多孔膜。
4. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有する組成物からなることを特徴とする請求項 1 又は 3 記載のポリオレフィン微多孔膜。
5. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が 300 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 記載のポリオレフィン微多孔膜。

6. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が5～50であることを特徴とする請求項1乃至4記載のポリオレフィン微多孔膜。

7. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンである請求項1乃至6記載のポリオレフィン微多孔膜。

8. 前記ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンと、シャットダウン機能を付与するためのポリマーとからなり、当該シャットダウン機能を付与するポリマーが、低密度ポリエチレン、重量平均分子量1000～4000であって、融点が80～130℃であるポリエチレン、融点が95～125℃であるシングルサイト触媒を用いたエチレン系共重合体から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1、3乃至7記載のポリオレフィン微多孔膜。

9. ポリオレフィン微多孔膜のX線解析により定義される $r(TD) = \cos^2 TD(b) / \cos^2 MD(b)$ が、 $100 \geq r(TD) \geq 1.3$ 、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$ が $100 \geq r(MD) \geq 3.5$ 、かつ $1.0 > \cos^2 ND(b) \geq 0.45$ であることを特徴とする請求項1乃至8記載のポリオレフィン微多孔膜。

10. 前記 θ が80～100° となる結晶ラメラの割合が70%以上であることを特

徴とする請求項 1 乃至 9 記載のポリオレフィン微多孔膜。

11. 重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物 (B) 10~50 重量%と、溶媒 50~90 重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸若しくは延伸せずに、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の融点 + 30°C 以下の範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去してなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

12. ポリオレフィン (A) が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ であることを特徴とする請求項 11 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

13. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ である超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量 1×10^5 以上 1×10^6 未満のポリオレフィンとの組成物からなることを特徴とする請求項 11 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

14. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有する組成物からなることを特徴とする請求項 11 又は 13 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

15. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数

平均分子量 (M_w/M_n) が 300 以下であることを特徴とする請求項 11 乃至 14 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

16. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が 5~50 であることを特徴とする請求項 11 乃至 14 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

17. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンである請求項 11 乃至 16 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

18. ポリオレフィン微多孔膜の X 線解析により定義される $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$ が、 $100 \geq r(MD) \geq 3.5$ であり、 $r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$ が、 $100 \geq r(TD) \geq 1.3$ であり、かつ $1.0 > \cos^2 ND(b) \geq 0.45$ であることを特徴とする請求項 11 乃至 17 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

19. ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと重量平均分子量が 1000~4000 であって、融点が 80~130℃であるポリオレフィンとからなる組成物であることを特徴とする請求項 11 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

20. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 5×10^5 以上 (B-1) の

ポリオレフィンと重量平均分子量 5×10^5 以下 (B-2) のポリオレフィンとの組成物からなり、(B-2) / (B-1) の重量比が 0.2 ~ 2.0 であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

21. ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと重量平均分子量が 3×10^5 以上のポリプロピレンとからなる組成物であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

22. ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと融点が $95 \sim 125^\circ\text{C}$ であるシングルサイト触媒を用いたエチレン系共重合体との組成物であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

23. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン 1 ~ 69 重量%と高密度ポリエチレン 98 ~ 1 重量%と低密度ポリエチレンとを 1 ~ 30 重量%とを含有している組成物であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

24. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、ゲル状成形物を延伸することを必須とすることを特徴とする請求項 11 乃至 23 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

25. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、ゲル状成形物を延伸し、かつ、

熱固定の温度を延伸温度以上、前記ポリオレフィン(A)又はポリオレフィン組成物(B)の融点+30℃以下の範囲とすることを特徴とする請求項24記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

26. 請求項24において、延伸倍率が面倍率で15～400倍となるように延伸することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

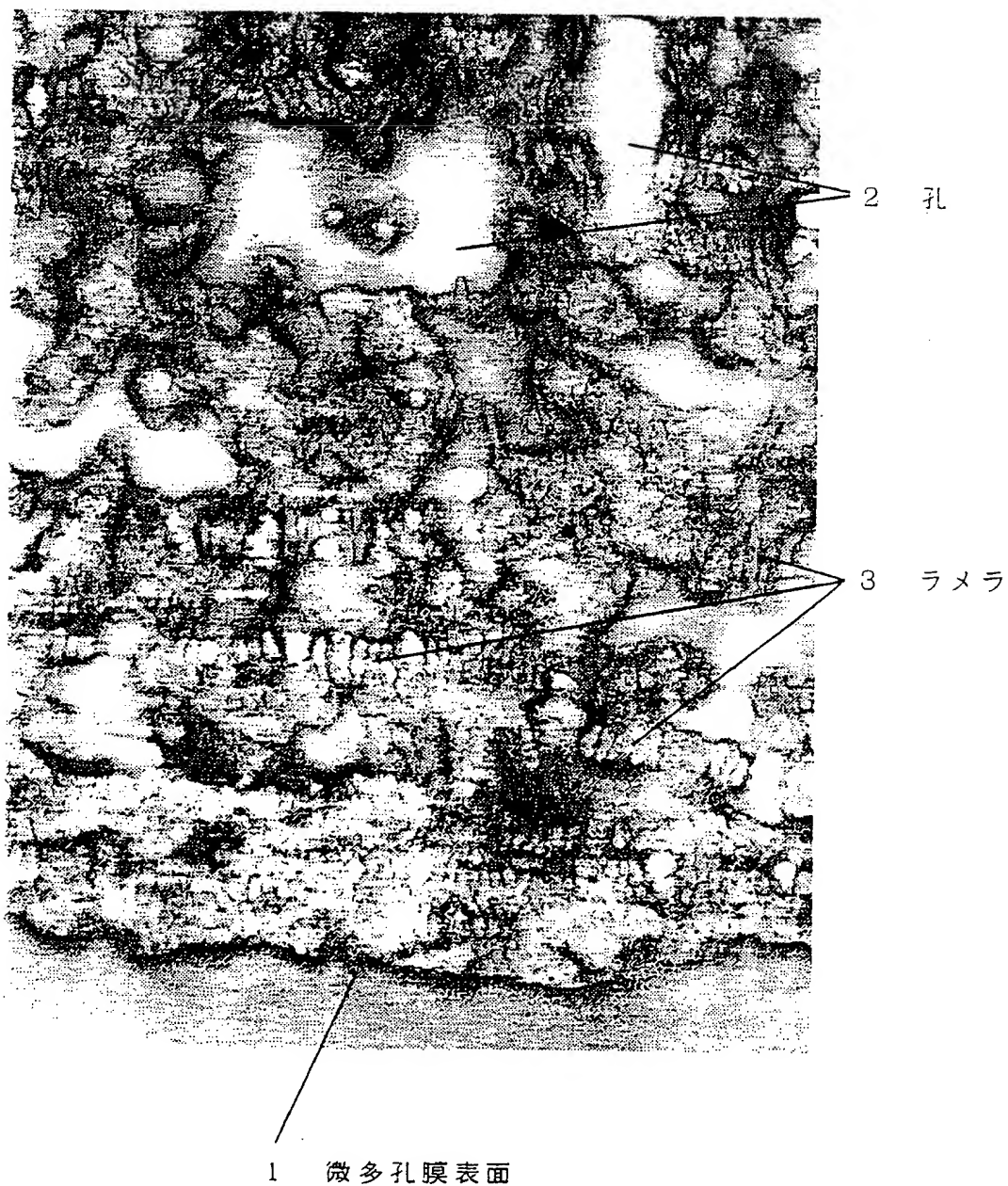
27. 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレータ。

28. 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータとして用いた電池。

29. 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を用いたフィルター。

1/1

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Ict.Cl⁶ C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Ict.Cl⁶ C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-234875, A (TONEN CORPORATION), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims (Family: none)	1-29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 December, 1999 (09.12.99)

Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05344

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

I c t. C1⁶

C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

I c t. C1⁶

C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-234875, A (東燃株式会社), 23. 8月. 1994 (23. 08. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-29

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

PATENT COOPERATION TREATY

EO/US
PCT/JP99/05344

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 13 April 2000 (13.04.00)	
International application No.: PCT/JP99/05344	Applicant's or agent's file reference: PCT-99-002
International filing date: 29 September 1999 (29.09.99)	Priority date: 01 October 1998 (01.10.98)
Applicant: FUNAOKA, Hidehiko et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
07 March 2000 (07.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT-99-002	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05344	International filing date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)	Priority date (day/month/year) 01 October 1998 (01.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 9/28, H01M 2/16, B01D 71/26		
Applicant TONEN CHEMICAL CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 March 2000 (07.03.00)	Date of completion of this report 21 November 2000 (21.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05344

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05344

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-29	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-29	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-29	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The inventions set forth in Claims 1-29 appear to involve an inventive step with respect to the document cited in the international search report.

The document [JP, 6-234875, A (Tonen Corp.) 23 August 1994 (23.08.94) Claims] does not describe a microporous polyolefin film in which the content of polyolefin crystal lamellae having an angle θ with the film plane of 80 to 100° degrees is 40 percent or higher, and this matter cannot easily be conceived of by persons skilled in the art from the polyolefin microporous film described in that document.

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT-99-002	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/05344	国際出願日 (日.月.年) 29.09.99	優先日 (日.月.年) 01.10.98
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26		
出願人(氏名又は名称) 東燃化学株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 07.03.00	国際予備審査報告を作成した日 21.11.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9553

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | | |
|--------------------------|------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> | 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| | 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

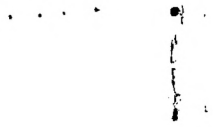
1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-29	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-29	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-29	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-29に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。

文献(JP, 6-234875, A(東燃株式会社)23.8月.1994(23.08.94), 特許請求の範囲)には角度 θ が $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が40%以上であることが記載されておらず、しかもその点は該文献に記載のポリオレフィン微多孔膜から当業者といえども容易に想到し得ないものである。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Ict.Cl⁶ C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Ict.Cl⁶ C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-234875, A (TONEN CORPORATION), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims (Family: none)	1-29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

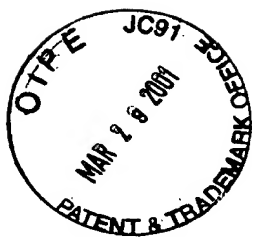
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 1999 (09.12.99)Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





PCT

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[PCT 18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT-99-002	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 99/05344	国際出願日 (日.月.年) 29.09.99	優先日 (日.月.年) 01.10.98	
出願人 (氏名又は名称) 東燃化学株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。
☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は (A) を含有するポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径 $0.05 \sim 5 \mu$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度 θ が $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ軸方向の断面において 40% 以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜を提供する。また、(A) 又は (B) $10 \sim 50$ 重量%と溶媒 $50 \sim 90$ 重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸し若しくは延伸せずに、特定の温度範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供する。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Ict. C1⁶

C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Ict. C1⁶

C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-234875, A (東燃株式会社), 23. 8月. 1994 (23. 08. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-29

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵



4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

